

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/518891

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

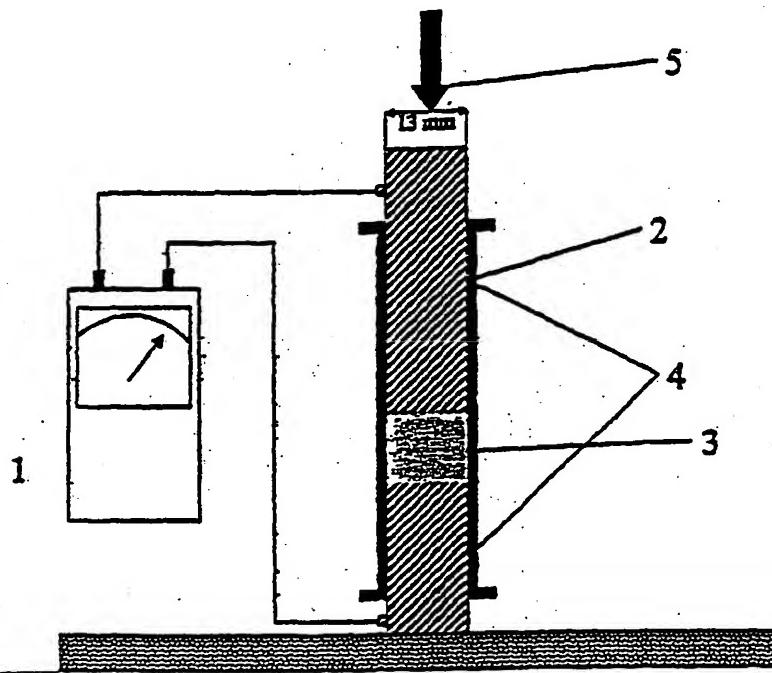
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/000954 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 5/24, C03C 17/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002107
- (22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juni 2003 (24.06.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 28 204.8 24. Juni 2002 (24.06.2002) DE
102 28 626.4 26. Juni 2002 (26.06.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): NANOGATE TECHNOLOGIES GMBH [DE/DE]; Eschberger Weg 18, 66121 Saarbrücken (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BURGARD, Detlef [DE/DE]; Parkhausweg 1, 66333 Völklingen (DE). NASS, Rüdiger [DE/DE]; Normandiering 12, 66292 Riegelsberg (DE).
- (74) Anwalt: PIETRUK, Claus, Peter; Heinrich-Lilienfein-Weg 5, 76229 Karlsruhe (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT (Gebrauchsmuster), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (Gebrauchsmuster), CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK (Gebrauchsmuster), DK, DM, DZ, EC, EE (Gebrauchsmuster), EE, ES, FI (Gebrauchsmuster), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK (Gebrauchsmuster), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Gebrauchsmuster (GH), ARIPO-Patent (GH), ARIPO-Gebrauchsmuster (GM), ARIPO-Patent (GM), ARIPO-Gebrauchsmuster (KE), ARIPO-Patent (KE), ARIPO-Gebrauchsmuster (LS), ARIPO-Patent (LS), ARIPO-Gebrauchsmuster (MW), ARIPO-Patent (MW), ARIPO-Gebrauchsmuster (MZ), ARIPO-Patent (MZ, SD, SL, SZ),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COATING MATERIAL

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMATERIAL



(57) Abstract: The invention relates to a conductive infrared-absorbing coating material consisting of indium tin oxide. According to the invention, said coating material has a yellow index of above 15.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Leitfähiges, IR-absorbierendes Beschichtungsmaterial aus Indiumzinnoxid. Hierbei ist vorgesehen, dass der Gelbwert über 15 liegt.

WO 2004/000954 A1



ARIPO-Gebrauchsmuster (TZ), ARIPO-Patent (TZ),
ARIPO-Gebrauchsmuster (UG), ARIPO-Patent (UG),
ARIPO-Gebrauchsmuster (ZM), ARIPO-Patent (ZM),
ARIPO-Gebrauchsmuster (ZW), ARIPO-Patent (ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Titel: Beschichtungsmaterial

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft leitfähige Nanopartikel mit verbesserten Eigenschaften und transparente Beschichtungen daraus.

Transparente leitfähige Beschichtungen besitzen hohe Bedeutung und sind bekannt u. a. für Displays (CRT, LCD, OLED,...) und/oder antistatische Beschichtungen. Standardverfahren zur Herstellung umfassen u.a. zunächst die Gasphasenbeschichtung (Sputtern, CVD, PVD,...) von Flachglas mit dünnen, leitfähigen, im Sichtbaren transparenten Schichten. Als Schichtmaterial dienen, neben (Edel)metallen, leitende oder halbleitende dotierte Oxide wie z.B. ATO ($\text{SnO}_2:\text{SB}$), FTO ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$), FTO (SnO_2F), AZO ($\text{ZnO}:\text{Al}$) oder ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). Über diese Verfahren werden in der Regel dichte Schichten erhalten. Dieses ist als Standardverfahren zur Beschichtung von Flachglas bekannt, um hochwertige Schichten für Flachglas zu erzeugen, wobei eine ausgereifte Technologie zur Verfügung steht. Die verwendeten Sputteranlagen sind sehr teuer (2-3-stellige Millionenbeträge) und arbeiten nur bei sehr großen Durchsätzen rentabel (Beschichtung mehrerer 100T m^2/a). Zudem sind sie technisch sehr aufwendig und haben einen hohen Materialverbrauch, denn wenn zu verdampfendes Material oder ein Target verdampft wird, wird Dampf nur zum Teil auf das zu beschichtende Substrat abgeschieden, während sich der Rest irgendwo im Inneren der Maschine absetzt. Zudem sind solche Anlagen unflexibel, so dass Klein- oder Sonderserien kaum machbar sind, insbeson-

dere, da mit Sputteranlagen fast ausschließlich flache Geometrien beschichtet werden können; andere Geometrien sind nur bedingt möglich und es muss hier bei jedem Geometriewechsel die entsprechende Anlage umkonstruiert werden. Dies ist etwa problematisch für die Automobilverscheibung, denn es gibt keine absolut flachen Autoscheiben zumal auch der Versuch flache Scheiben zu besputtern und dann zubiegen, bisher nicht funktioniert. Auch eine Beschichtung von Polymeren und Folien ist nur sehr bedingt möglich.

Es existieren auch bereits Ansätze, solche Schichten über den Einsatz leitfähiger Nanopartikel zu realisieren (z.B. ITO); solche Verfahren weisen u.a. als Vorteile eine einfache Beschichtungstechnik, z.B. über naßchemische Verfahren (Lackieren, Sprühen, Drucken, Täuchen, spin-coating,...) auf, ermöglichen das direkte Aufbringen von Strukturen, haben einen geringeren technischen Aufwand mit entsprechend geringeren Investitionskosten zur Folge, sind geometrieunabhängig, nutzen das Material besser aus, haben höhere Flexibilität und erlauben eine Beschichtung von Polymeren und Folien.

Eine Grundvoraussetzung ist aber die Verfügbarkeit von z.B. ITO-Nanopulvern geeigneter Teilchengröße und Redispergierbarkeit mit entsprechenden Eigenschaften. Aus der US-PS 5.518.810 (Mitsubishi) ist bekannt, dass ein bestimmter Farbton mit optimalen Eigenschaften in Bezug auf die IR-Abschirmung korreliert; typisch deutet blau danach auf eine hohe Anzahl von Sauerstoff-Fehlstellen hin, also auf eine hohe Ladungsträgerdichte, die durch Sauerstoff-Fehlstellen bewirkt wird. Diese werden in der Regel in ITO dadurch erzeugt, dass das Pulver oder Schichten aus dem Pulver unter Inertgas oder reduzierender Atmosphäre getempert werden, und zwar bei

Temperaturen oberhalb 250°C. Dieser Prozess führt auch dazu, dass blaues Pulver eine höhere Leitfähigkeit hat als nicht unter reduzierender Atmosphäre nachbehandeltes und sonst gelbes Pulver und er führt dazu, dass z.B. durch Wärmebehandlung bei 500°C an Luft verdichtete Schichten -nach Inertgas / reduzierender Behandlung bei Temperaturen oberhalb 250°C- deutlich höhere Leitfähigkeiten zeigen. Eine nachträgliche Temperaturbehandlung von ITO-Schichten unter reduzierender / interner Atmosphäre bei Temperaturen oberhalb 250°C ist Stand der Technik. Bei vielen technischen Anwendungen ist eine solche Nachbehandlung aber oft nicht wünschenswert oder nicht möglich, da die beschichteten Gegenstände bei der benötigten Temperatur zerstört werden, z.B. bei CRT oder leitfähigen und/oder antistatische Beschichtungen auf Kunststoff. Gleichzeitig steigen aber auch die Anforderungen und der Bedarf an hochleitfähigen, transparenten Beschichtungen auf Kunststoff.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Neues für die gewerbliche Anwendung bereitzustellen.

Die Lösung dieser Aufgabe wird in unabhängiger Form beansprucht.

Es ergibt sich somit erfindungsgemäß eine Verbesserung der Leitfähigkeit von Beschichtungen, die ITO Nanopartikel enthalten, und zwar bei gleichzeitig hoher Transparenz im Sichtbaren mit einer einfachen Beschichtungstechnik, insbesondere durch nasschemische Verfahren (Lackieren, Sprühen, Drucken, Tauchen, spin-coating.....) bei geringeren, technischen Aufwendungen und geringeren Investitionskosten.

Die bessere Leitfähigkeit eröffnet dabei neue Anwendungsfelder und erlaubt, dass weniger Material (ITO) für gleiche Leitfähigkeit verbraucht wird, was zu günstigeren Endprodukten führt. Typisch sollte angenommen werden, dass, wenn z.B. Schichten hergestellt werden, die aus leitfähigen Ausgangspulvern bestehen und/oder bei denen leitfähige Partikel in einer Matrix eingebunden sind, die Leitfähigkeit dieser Schichten um so höher ist, je höher die Leitfähigkeit der Ausgangspulver -oder partikel ist. Die Erfindung hat jedoch erkannt, dass aus gelbem Pulver mit an sich schlechterer Leitfähigkeit Schichten mit besserer Leitfähigkeit hergestellt werden können als aus blauem Pulver, das als solches eine höhere Leitfähigkeit aufweist. Dies wird anhand von Musterbeispielen belegt.

Beispiel 1:

Es wird gelbes ITO-Pulver wie folgt hergestellt:

Nanokristalline In_2O_3/SnO_2 (ITO) Pulver werden aus einer wässrigen Lösung über einen Kofällungsprozeß erzeugt, bei dem lösliche In- bzw. Sn-Komponenten durch pH-Wert Erhöhung ausgefällt wurden. In diesem Beispiel wurden die Konzentrationen dieser Verbindungen so gewählt, dass die Sn-Konzentration 5 at.% bezogen auf In betrug. Grundsätzlich ist aber die Sn-Konzentration beliebig einstellbar.

Nach Abtrennen des Reaktionsproduktes wird dieses getrocknet und zur Einstellung der kristallinen Phase bei 300 °C unter normaler Luftatmosphäre 1 h getempert.

Anschließend wird das kristalline In_2O_3/SnO_2 in verschiedene Proben geteilt und die einzelnen Proben wurden für verschiedene Zeiten unter Formiergas bei 300 °C nachgetempert (s. Tabelle 1).

Pulver mit Farbwerten, die zwischen den in Tabelle 1 aufgelisteten Maximalwerten (IT-05 HCB und IT-05 HCG) liegen sowie Schichten mit Gelbwerten zwischen den entsprechenden Werten aus Tabelle 1, können auch erhalten werden durch Mischungen der verschiedenen Pulver.

Tabelle 1

Probenbezeichnung	Behandlungsdauer	Farbwert (Pulver)	Gelbwert (Schicht)
IT-05 HCB	1,5 h	x=0,294, y=0,332	0,12
BG9010	1 h	x=0,301, y=0,341	1,17
BG8515	50 min	x=0,306, y=0,346	2,97
BG8020	45 min	x=0,310, y=0,351	4,63
BG7030	40 min	x=0,318, y=0,361	6,4
BG5050	30 min	x=0,338, y=0,381	12,66
IT-05 GN	1 h, N ₂	x=0,404 y=0,418	22,7
IT-05 HCG	-----	x=0,414, y=0,421	23,8

Aus gelbem ITO-Pulver praktisch weitgehend gleicher Partikelgröße und bei gleicher Dispersion wurden über spin-coating Schichten mit einem organischen Binder abgeschieden und bei 120°C 1h getrocknet. Die resultierende Schichtdicke und so

erhaltenen transparenten Kompositsschichten betrug 3 µm. Die Leitfähigkeit der Schicht mit blauem Pulver betrug 1,8 kOhm/square; die der Schicht aus gelbem Pulver 0,8 kOhm/square. An beiden Schichten wurde der Gelbwert mit einem Color-pen (Dr. Lange) gemessen, gem. DIN 6167 und ASTM D 1925 ausgewertet (Normlichtart C; Normalbetrachter 2°). Während der Gelbwert der Schicht aus blauem Pulver unter 0,1 lag, betrug der Gelbwert der Schicht aus dem gelben Pulver 23,8.

Beispiel 2:

Aus gelbem ITO-Pulver und aus blauem ITO-Pulver praktisch weitgehend gleicher Partikelgröße und gleicher Dispersion wurden über spin-coating transparente Schichten auf der Frontplatte einer Bildröhre (CRT) abgeschieden und zwar mit einer Schichtdicke von 100 nm. Nach kurzem Antrocknen bei Raumtemperatur wurde um die ITO Schicht gegen Verkratzen zu schützen, mit einer Lösung eines hydrolysierbaren Si-Alkoholates über spin-coating nachbeschichtet. Das zweifach beschichtete Substrat wurde 30 min bei 180°C ausgeheizt. Nach Abkühlen beträgt die Leitfähigkeit des Zwei-Schicht Systems für das blaue Pulver 8,5 kΩ□ und für das gelbe Pulver 6,1 kΩ□. Die Oberflächenwiderstände der Schichten wurden bestimmt mit einem 4-Punkt Leitfähigkeitsmessgerät (Loresta GP, Mitsubishi Chemical Corporation).

Bei den Messungen wurde die Leitfähigkeit der Pulver mit der in Fig. 1 skizzierten Messanordnung bestimmt.

Diese Messanordnung zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Pulver zeigt mit Bezugszahl 1 ein Messgerät (Multimeter), mit Bezugszahl 2 ein Glasrohr, mit Bezugszahl 3 Pulver, mit Be-

zugszahl 4 einen Pressstempel aus Stahl und deutet bis 5 eine Druckbeaufschlagung an.

In die in Fig. 1 beschriebene Messvorrichtung wurden je 3,3g. Pulver eingefüllt. Anschließend wurde der obere Pressstempel eingeführt und mit dem Messgerät kontaktiert. Der obere Pressstempel wurde dann mit verschiedenen Gewichten belastet und der resultierende Widerstand über die so verdichtete Pulverschüttung wurde mit einem handelsüblichen Multimeter gemessen. Diese Messungen ergaben folgende Werte:

Gewicht (kg)	Druck (kPa)	Widerstand (Ohm)	
		Blaues Pulver	Gelbes Pulver
1	77	42	1140
1,5	115	32	820
1,8	138	28	640

Die Farbwerte der Pulver waren wie folgt:

Blau: $x = 0,294; Y = 0,332$

Gelb: $x = 0,414; Y = 0,421$

Die Charakterisierung der Pulver erfolgt über Leitfähigkeit und Farbton, die Charakterisierung der Schichten über Gelbwert und Leitfähigkeit.

Patentansprüche

1. Leitfähiges, IR-absorbierendes Beschichtungsmaterial aus Indiumzinnoxid, dadurch gekennzeichnet, dass der Gelbwert über 15 liegt.
2. Schicht aus einem leitfähigen Pulver nach Anspruch 1.

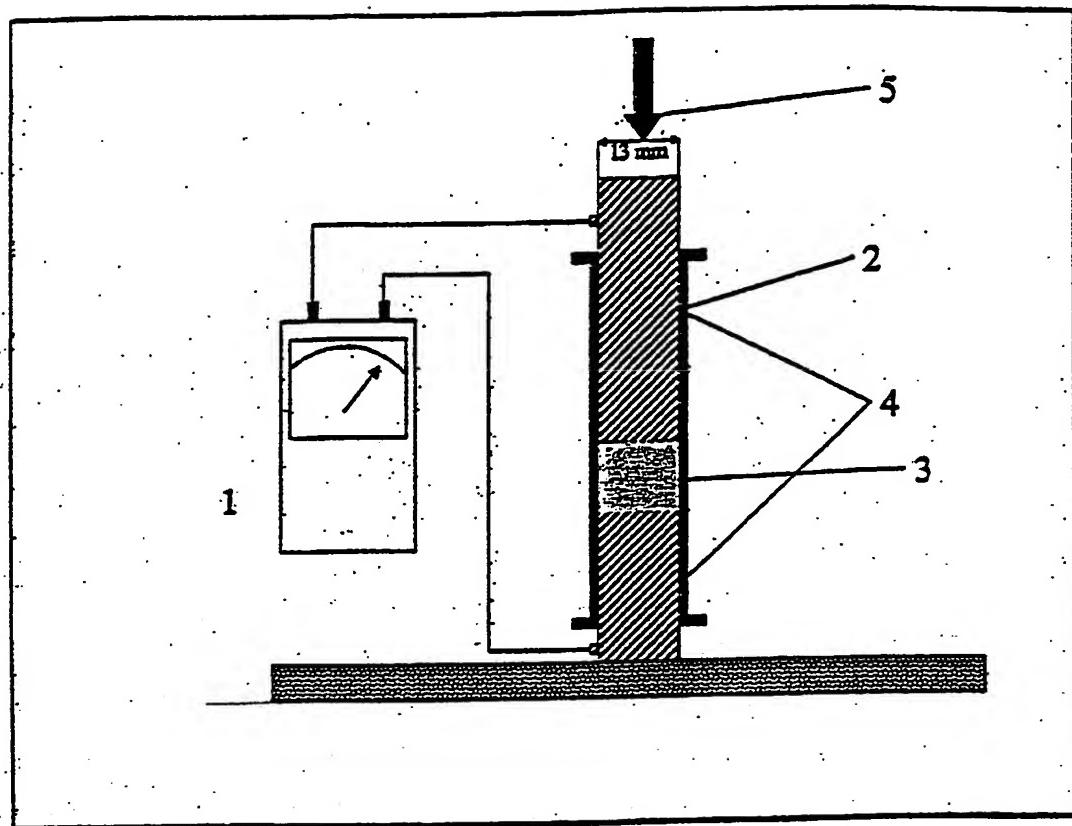
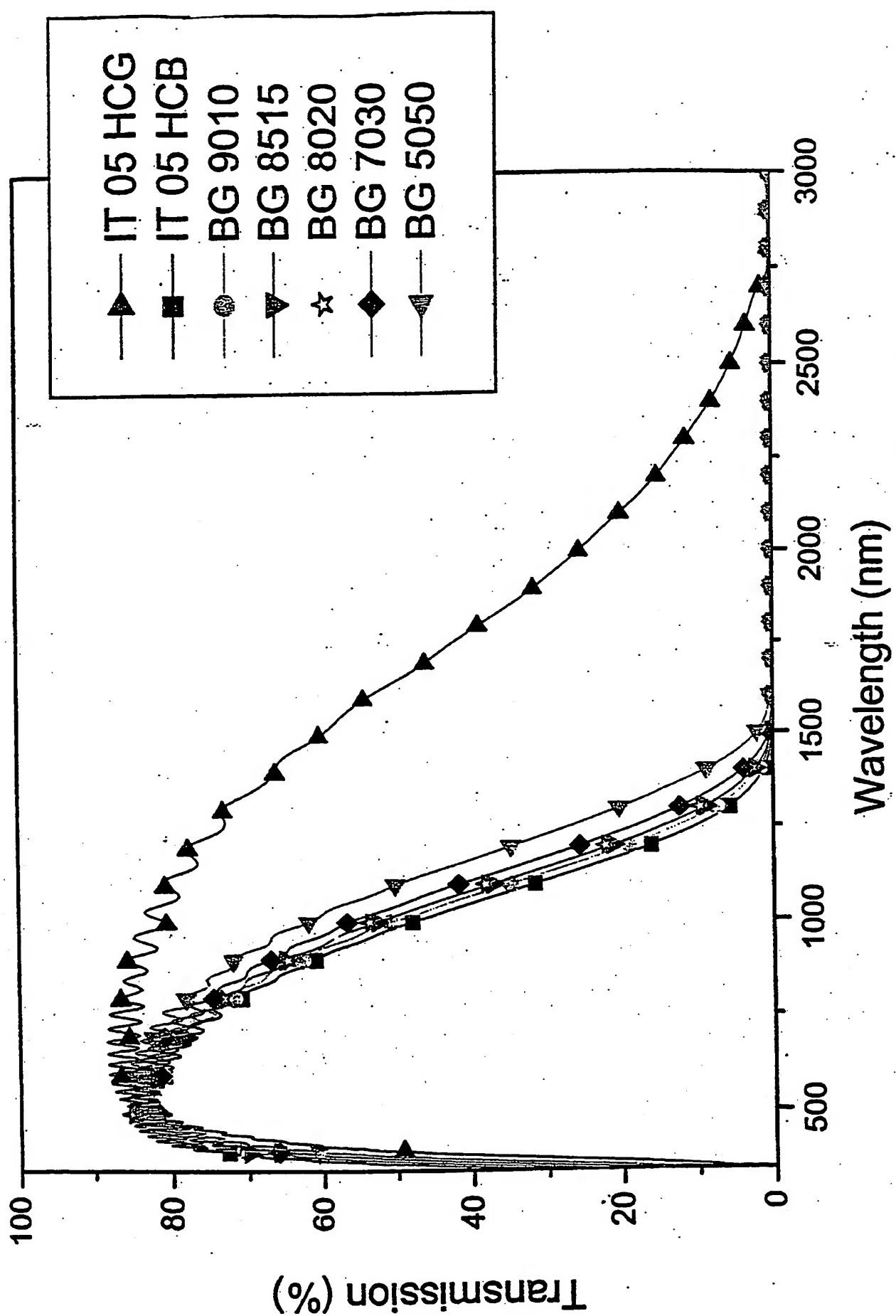
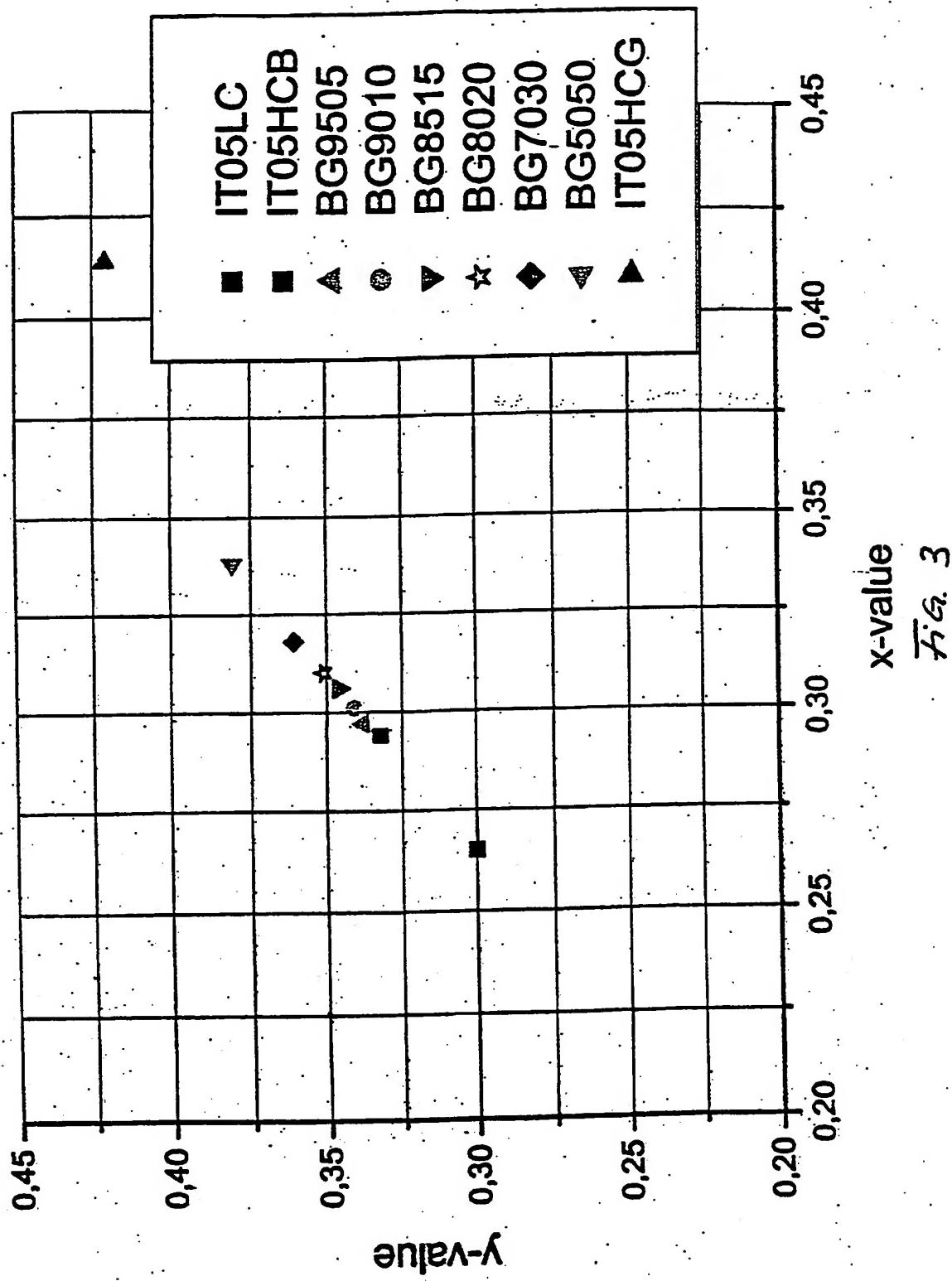


Fig. 1





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/DE 03/02107A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D5/24 C03C17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 368 470 B1 (WOODARD FLOYD E) 9 April 2002 (2002-04-09)	
A	EP 0 604 969 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 6 July 1994 (1994-07-06)	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed.

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family.

Date of the actual completion of the International search

20 October 2003

Date of mailing of the International search report

27/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Polesak, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal application No

PCT/US03/02107

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6368470	B1	09-04-2002	AU CN EP JP WO	2440401 A 1420943 T 1268871 A1 2003524197 T 0148261 A1		09-07-2001 28-05-2003 02-01-2003 12-08-2003 05-07-2001
EP 0604969	A	06-07-1994	JP JP DE DE EP US	3355733 B2 6247716 A 69328016 D1 69328016 T2 0604969 A1 5529720 A		09-12-2002 06-09-1994 13-04-2000 16-11-2000 06-07-1994 25-06-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/D/03/02107A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D5/24 C03C17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 368 470 B1 (WOODARD FLOYD E) 9. April 2002 (2002-04-09)	
A	EP 0 604 969 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 6. Juli 1994 (1994-07-06)	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- T¹ Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.
- X² Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- y³ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- g⁴ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist:

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
20. Oktober 2003	27/10/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Polesak, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/US03/02107

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6368470	B1	09-04-2002	AU CN EP JP WO	2440401 A 1420943 T 1268871 A1 2003524197 T 0148261 A1		09-07-2001 28-05-2003 02-01-2003 12-08-2003 05-07-2001
EP 0604969	A	06-07-1994	JP JP DE DE EP US	3355733 B2 6247716 A 69328016 D1 69328016 T2 0604969 A1 5529720 A		09-12-2002 06-09-1994 13-04-2000 16-11-2000 06-07-1994 25-06-1996